

ÉRIE A, N° 270.

N° D'ORDRE

907.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. R. LESPIEAU,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉPIDIBROMHYDRINES
ET LES COMPOSÉS PROPARGYLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 décembre 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

BOUTY, { *Examinateurs.*
JOLY, {

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. R. LESPIEAU,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ÉPIDIBROMHYDRINES
ET LES COMPOSÉS PROPARGyliques.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *24* décembre 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

BOUTY, }
JOLY, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	N.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs adjoints.....	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MA MÈRE.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LES ÉPIDIBROMHYDRINES

ET

LES COMPOSÉS PROPARGYLIQUES.

INTRODUCTION.

Le passage des composés allyliques aux composés propargyliques a fait l'objet de travaux nombreux et importants. M. Liebermann ⁽¹⁾ le premier réussit à obtenir les éthers oxydes du propinol, auxquels il donna le nom d'*éthers propargyliques*. Sept ans après, M. L. Henry ⁽²⁾ préparait l'alcool lui-même. Depuis, ces divers corps ont été retrouvés par MM. Baeyer ⁽³⁾, Oppenheim ⁽⁴⁾, Kretschmer et Liebermann ⁽⁵⁾; les réactions utilisées par ces savants ont pu paraître différentes à une époque où la question des isomères dans les corps à trois atomes de carbone n'était pas éclaircie; actuellement, nous savons qu'en principe elles sont identiques.

(1) *Ann. der Chem.*, t. CXXXV, p. 278.

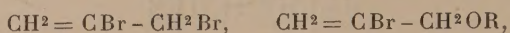
(2) *Berichte der deut. Chem. Ges.*, t. V, p. 449.

(3) *Ann. der Chem.*, t. CXXXVIII, p. 196.

(4) *Ibid.*, suppl. VI, p. 372.

(5) *Ibid.*, t. CLVIII, p. 230.

On part du bromure d'allyle; si l'on veut arriver à un éther oxyde, on fait réagir ce bromure sur l'alcool sodé voulu; si l'on désire l'alcool, on supprime cette opération. On détruit alors la double liaison par addition de deux atomes de brome; traitant le corps saturé ainsi obtenu par la potasse, on arrive à l'un des composés suivants :



on transforme le premier en alcool primaire par substitution d'un oxhydrile au deuxième atome de brome. En faisant agir de nouveau la potasse, on enlève encore une molécule d'acide bromhydrique et l'on crée la triple liaison cherchée.

J'ai été amené à préparer ces composés propargyliques parce que je voulais obtenir l'hexadienediol. Ce glycol et ceux qui proviendraient de son hydrogénation permettraient, si on les avait en quantité suffisante, de tenter plusieurs synthèses dans la série des sucres et dans celle de la benzine. Les résultats obtenus déjà à partir du biallyle d'une part, à partir de l'hexanediol de l'autre, nous permettent de croire à la réussite de telles tentatives.

Au cours de la préparation du propinol, j'ai rencontré des corps nouveaux et d'autres peu connus, dérivant des composés propargyliques par addition ou substitution de brome et d'acide bromhydrique. J'ai cru devoir les étudier en passant. J'ai été amené dès le début à me demander si la préparation du propinol ne pourrait se faire par un chemin moins long que celui décrit ci-dessus; j'ai, dans ce but, entrepris l'étude de l'épidibromhydrine β



qui n'avait pas encore été préparée. Dans la première Partie de ce Travail, j'indique la préparation de ce corps et j'étudie comparativement les dérivés des épидибромhydrines.

drines α et β ; je suis ainsi conduit aux alcools dibromoallylique et bromopropargylique.

En même temps, j'examine l'action de la potasse sur de nombreux composés bromés, ce qui me permet de donner quelques indications sur la stabilité relative du brome vis-à-vis de ce réactif, d'après la position que l'élément halogène occupe dans la molécule.

Dans une deuxième Partie, j'expose les essais que j'ai faits en vue de passer de la série en C^3 à la série en C^4 , essais qui m'ont conduit à découvrir un acide bromobuténique.

Enfin, dans la troisième Partie, je décris le glycol biacétylénique en C^6 et quelques-uns de ses dérivés.

Ce Travail, commencé au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, a été terminé à l'École Normale supérieure. J'ai été guidé, au courant de mes recherches, par les conseils de MM. Friedel et Joly, auxquels je suis heureux d'exprimer ici ma profonde reconnaissance.

CHAPITRE I.

ÉPIDIBROMHYDRINES.

Épidibromhydrine α : $CH^2 = CBr - CH^2Br$.

Ce dibromopropène a été signalé pour la première fois par M. Reboul ⁽¹⁾; le procédé dont il s'est servi est encore celui auquel on a recours actuellement. On traite la tribromhydrine de la glycérine par la potasse sèche. La réaction est vive; il distille de l'eau et de l'épidibromhydrine. Toutefois, M. Reboul avait indiqué, pour ce corps, un point d'ébullition égal à 151° sous la pression atmosphérique; or, les chimistes qui ont repris cette étude ont toujours obtenu un produit bouillant dix degrés plus bas.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LX, p. 51.

Le même fait s'était d'ailleurs présenté à propos des composés chlorés correspondants : MM. Friedel et Silva ⁽¹⁾, ayant traité la trichlorhydrine par la potasse, ont recueilli quelques gouttes distillant à la température indiquée par M. Reboul et une quantité notable d'un propylène bichloré bouillant dix degrés plus bas. C'est pour cette raison que, dans son Traité, M. Beilstein ⁽²⁾ signale les épидibromhydrines α et β comme se produisant simultanément dans la réaction en question. Cependant je n'ai pu rencontrer là une quantité isolable de propylène β dibromé. M. Henry ⁽³⁾, qui a fait une étude approfondie de cette réaction, a vu qu'il s'y formait du bromure de propargyle et même du dipropargyle, mais il ne signale qu'un bromure répondant à la formule $C^3H^4Br^2$, lequel bout à 141° . M. Tollens est arrivé au même résultat; il indique qu'en remplaçant la potasse par le sodium à condition d'opérer en solution étherée, on arrive à l'épidibromhydrine α pure.

Ayant préparé environ 4^{kg} de ce corps, j'ai reconnu qu'en opérant soit avec de la potasse, soit avec de la sonde pas trop sèches (70 pour 100 de KOH par exemple) et dans la proportion de 60^{gr} de potasse pour 250^{gr} de bromure, on évite presque totalement la présence de produits secondaires volatils. C'est ainsi que je n'ai pas eu 20^{gr} de bromure de propargyle. Il est vrai qu'alors une grande quantité de tribromhydrine est entraînée dans la distillation, mais on la retrouve à la première rectification et on la fait rentrer dans la préparation. Le rendement est ainsi de 75 à 80 pour 100 du rendement théorique.

L'épidibromhydrine α , lavée à l'eau et séchée au chlorure de calcium, bout à 140° - 143° . Si l'on en distille une

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.*

(2) *Handbuch der org. Chem.*, 2^e édition, t. I, p. 184.

(3) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. V, p. 192.

certaine quantité, on la voit brunir, devenir acide et laisser un faible résidu carbonisé.

Action de l'anhydride phosphorique sur la dibromhydrine symétrique de la glycérine. Épidibromhydrine β



N'ayant pu obtenir, à partir de la tribromhydrine, qu'un seul propylène dibromé, j'ai pensé à utiliser le procédé par lequel MM. Friedel et Silva ⁽¹⁾ sont arrivés au dichloropropène 1.3. Ces savants traitaient la dichlorhydrine symétrique par l'oxychlorure de phosphore ou mieux par l'anhydride phosphorique. J'ai dû alors préparer de la dibromhydrine symétrique. Le procédé de M. Berthelot, qui consiste à traiter la glycérine par le bromure phosphoreux et à distiller, a été modifié par M. Aschan ⁽²⁾. On fait tomber du brome sur du phosphore blanc divisé en présence de glycérine sèche. On ne peut soumettre le sirop obtenu à la distillation, car, dès le début, il se fait un boursoufflement considérable; aussi M. Aschan jette le tout dans l'eau et extrait la dibromhydrine à l'éther. 450^{gr} de glycérine sèche lui fournissent ainsi 130^{gr} de dibromhydrine. C'est également le résultat auquel je suis arrivé par cette méthode, mais j'ai trouvé qu'il peut presque être doublé en opérant comme il suit : Le résidu auquel l'éther n'enlève plus rien est chauffé au bain-marie dans un appareil distillatoire, afin de chasser l'éther dissous. Puis on le concentre dans une capsule jusqu'à ce que la température atteigne 160°; ce qui reste est soumis à la distillation sous pression réduite. Une opération qui avait fourni 4^{kg},400 de dibromhydrine, par extraction à l'éther, en a encore donné 3^{kg},900 par distillation. Cela peut tenir à

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 50.

(2) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. XXI, p. 2890.

ce que la dibromhydrine est assez soluble dans le mélange de glycérine, d'eau, d'éther, d'acides bromhydrique et phosphoreux formant le liquide soi-disant épuisé pour ne pouvoir être totalement enlevée à l'éther. Il me paraît plus probable que, dans la masse sirupeuse, le bromure de phosphore n'ait pas épuisé son action. L'addition d'eau consécutive donne naissance à de l'acide bromhydrique, lequel réagit sur la glycérine inaltérée, au fur et à mesure du départ de l'eau, par un procédé analogue à celui dont s'est servi M. Fauconnier, pour préparer de grandes quantités de dichlorhydrine. J'ai vérifié, par l'analyse et par les propriétés chimiques, l'identité des deux portions de dibromhydrine que j'avais obtenues.

Il est à remarquer que le boursoufflement empêchant la distillation du produit brut n'existe pour ainsi dire plus après l'addition d'eau et l'ébullition consécutive; ce fait est certainement en relation avec l'état d'hydratation de l'acide du phosphore; on pourrait en profiter pour supprimer l'épuisement à l'éther s'il n'y avait pas avantage à soustraire le plus possible la dibromhydrine à l'action de la glycérine chauffée.

Il restait à traiter la dibromhydrine par l'anhydride phosphorique. MM. Friedel et Silva ⁽¹⁾ n'ont pas donné beaucoup de détails sur la réaction analogue effectuée avec la dichlorhydrine. M. Hartenstein ⁽²⁾, qui a repris cette réaction, verse le chlorure sur l'anhydride, puis il distille. M. V. Romburg ⁽³⁾ déclare que cette méthode « ne donne pas grand rendement », mais il n'indique pas la présence de produits secondaires. M. Martinoff, dans une note préliminaire, déclare qu'en modifiant un peu le procédé on

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p. 50.

⁽²⁾ *Journal für prakt. Chem.*, 2^e série, t. VIII, p. 310.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 554.

⁽⁴⁾ *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. VIII, p. 1318.

arrive à de meilleurs résultats, mais il renvoie à plus tard la description de sa méthode que je n'ai trouvée nulle part. Voici le procédé auquel je me suis arrêté :

Dans un ballon d'un litre de capacité, sur le col duquel on a soudé un tube latéral, on met 160 grammes de dibromhydrine symétrique; on ajoute par petites portions 80 grammes d'anhydride phosphorique. La masse brunit et s'échauffe. (Elle reste incolore si l'on opère en solution étherée, mais elle brunit ensuite quand on chauffe et le rendement n'en est pas amélioré); on ferme les issues du ballon et l'on attend vingt-quatre heures au bout desquelles on distille sous pression réduite. Si l'on veut distiller dès que l'anhydride est ajouté, on est arrêté par un boursoufflement tel qu'on ne peut recueillir quelques gouttes de liquide sans les voir souillées par la mousse qui déborde; au bout de vingt-quatre heures cet inconvénient est atténué. Je pense, comme M. Hartenstein l'admet pour le chlorure, que l'acide s'éthérifie et que la chaleur décompose l'éther formé. Avec le temps l'éther se forme et l'acide épuise son pouvoir déshydratant.

La distillation est néanmoins difficile à conduire; on chauffe avec un bec Bunsen tenu à la main, qu'on éloigne dès qu'il passe quelque chose, pour le rapprocher s'il y a ralentissement. Quand la mousse menace de passer on l'arrête par une brusque rentrée d'air. Il se fait une grande quantité d'acide bromhydrique, et il reste dans le ballon une masse noire, poreuse, presque entièrement soluble dans l'eau avec échauffement qui, traitée par la soude, fournit du phosphate de sodium sans quantité appréciable de matière distillable.

Le liquide recueilli est lavé à l'eau alcaline, séché au chlorure de calcium puis distillé, au bain-marie sous une pression de quelques centimètres. Il reste alors dans le ballon une quantité considérable d'un tribromopropène presque pur $C^3H^5Br^3$. Refroidi à 0° il cristallise de lui-

même. On le purifie par quelques congélations fractionnées, ce qui l'amène à fondre à 16° - 17° . Il s'en fait environ 25 pour 100 du poids de la dibromhydrine employée. Son point de fusion, sa cristallisation par addition d'un germe, son analyse et son action sur la potasse l'identifient avec la tribromhydrine de la glycérine.

On pourrait supposer que cette tribromhydrine provient de l'action du brome et du phosphore sur la glycérine lors de la préparation de la dibromhydrine : la distillation ne permettrait pas en effet de séparer ces deux corps dont les points d'ébullition sont extrêmement voisins. J'ai alors répété la réaction sur de la dibromhydrine pure provenant de l'action de l'acide bromhydrique sur l'épibromhydrine ; le résultat a été le même. D'autre part, ayant soumis la dibromhydrine redissoute dans l'eau à des épuisements à l'éther fractionnés, je n'ai pu isoler de tribromhydrine ; ce corps se produit donc pendant qu'on fait agir l'anhydride phosphorique et il faut l'attribuer à l'action de l'acide bromhydrique sur la bromhydrine en présence d'un déshydratant aussi énergique que l'oxyde du phosphore.

D'ailleurs j'ai vérifié que la dichlorhydrine obtenue par le procédé de M. Fauconnier donne également de la trichlorhydrine dans les mêmes circonstances ⁽¹⁾.

Le liquide, séparé par distillation de la tribromhydrine, se fractionne nettement en un peu de bromure d'allyle et en portions bouillant au-dessus de 140° sous la pression atmosphérique. Il est difficile de les purifier ; après de nombreuses distillations dans le vide et à la pression ordinaire on reconnaît que la majeure partie de ces liquides bout à 150° - 156° . La composition du produit ainsi fractionné répond bien à la formule d'une épídibromhydrine $C^3H^6Br^2$.

(1) J'ajouterai que la trichlorhydrine se congèle dans un mélange de glace et de sel pour fondre au-dessus de -15° .

Dosage du brome :

Matière employée.....	0,1125
Bromure d'argent.....	0,2095

Soit en centièmes :

		Théorie pour $C^2H^4Br^2$.
Brome.....	79,24	80

Cryoscopie :

Benzène (1).....	100 ^{gr}
Matière dissoute.....	4 ^{gr} ,066
Abaissement.....	1°
Poids moléculaire trouvé.....	198
» théorique ..	200

Le poids de ce liquide représente environ le cinquième du poids de dibromhydrine employée.

L'écart des points d'ébullition étant considérable j'ai recommencé les fractionnements et suis arrivé à l'épidibromhydrine β pure. C'est un liquide incolore, irritant vivement les yeux et la peau, ayant pour densité à 0°, 2,097, se congelant totalement quand on le refroidit à -75° pour fondre ensuite à -52° . Il bout à 155° - 156° sous la pression de 760^{mm}. Toutefois comme pour son isomère, si l'on en distille des quantités un peu fortes les dernières portions brunissent et deviennent acides; aussi la purification se fait-elle mieux sous pression réduite.

Analyses.

I. Matière employée.....	0,3211
Acide carbonique.....	0,2091
Eau.....	0,0639
II. Matière employée.....	0,2123
Bromure d'argent.....	0,3999

(1) La constante cryoscopique du benzène est égale à 49.

Soit en centièmes :

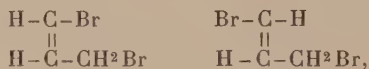
	I.	II.	Théorie pour $C^2H^4Br^2$.
C.....	17,75	»	18
H.....	2,21	»	2
Br.....	»	80,16	80

Cryoscopie :

Acide acétique ⁽¹⁾	100 ^{gr}
Matière employée.....	6 ^{gr} , 210
Abaissement.....	1° 21
Poids moléculaire trouvé.....	200
» théorique...	200

Ce propylène dibromé se conserve en tube scellé. A l'air humide il devient louche, puis s'acidifie et présente, s'il n'est pas très pur, des traces de résinification.

Une question se posait : la Stéréochimie prévoit deux épидибромhydrines β isomériques représentées en projection par les schémas :



c'est-à-dire présentant la même isomérisie que les acides maléique et fumarique. La réaction employée ici les fournit-elles toutes deux? *A priori*, on ne saurait rien déduire des principes fondamentaux de la Stéréochimie : en effet, si par raison de symétrie les corps énantiomorphes doivent se produire simultanément et en quantités égales, quand tous deux peuvent provenir du même point de départ, il n'en est plus de même ici, la symétrie invoquée n'existant pas.

La formule dans l'espace de la dibromhydrine symé-

(1) J'ai pris pour la constante cryoscopique de l'acide acétique le nombre 39 indiqué par M. Raoult.

trique, étant admis le principe de la liaison mobile, s'accorde avec la production des deux isomères en question. Si, au contraire, on admet une position privilégiée, évidemment celle où le brome du groupe CH^2Br est voisin de l'hydrogène du groupe CHOH , on voit que l'isomère correspondant au second des deux schémas écrits ci-dessus se produit plus naturellement; c'est d'ailleurs celui qui doit être le plus stable.

J'ai cru devoir étudier cette question, et j'ai repris le fractionnement avec soin. Il y avait peu d'espoir d'arriver à une séparation par distillation, car la différence des points d'ébullition pourrait n'être pas très grande : M. Wislicenus et ses élèves ont signalé deux propylènes chlorés $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}^3$ et deux propylènes bromés correspondants. La différence des points d'ébullition serait pour les chlorures $1^\circ, 5$, pour les bromures 3° . Dans le cas actuel, le fractionnement $150^\circ-156^\circ$ s'indiquant nettement, j'ai étudié la marche du thermomètre dans cet intervalle. S'il y a un arrêt avant 155° , c'est de 150° à 153° . Le liquide qui a passé dans cet intervalle ne donne rien qui bouille au-dessous de 150° , tandis qu'au contraire une portion passe toujours au-dessus de 153° .

La congélation des portions bouillant vers 151° ne s'effectue pas d'elle-même à -100° ; à -79° en présence d'un germe fourni par l'épidibromhydrine bouillant à 155° , il y a congélation partielle; la viscosité du liquide restant s'oppose à l'essorage. La distillation dans un courant de vapeur d'eau n'amène aucune séparation dans les liquides bouillant de 150° à 156° .

Ces données ne sont pas concluantes, car la présence d'une impureté difficile à séparer par distillation suffirait à expliquer les phénomènes observés. Pour avoir de nouveaux renseignements, je me suis appuyé sur ce fait que l'isomérisation stéréochimique des corps à double liaison produit d'ordinaire une grande différence dans les points de

fusion des corps solides. Il s'agissait alors d'obtenir un dérivé de l'épidibromhydrine β qui fût solide à la température ordinaire. J'y suis arrivé en préparant l'éther paranitrobenzoïque de l'alcool $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$: on fait bouillir pendant deux heures au réfrigérant ascendant un mélange d'alcool, de paranitrobenzoate de potassium et d'épidibromhydrine β ; puis on chasse l'alcool par distillation ; le résidu, bien lavé à l'eau en vue d'éliminer les sels, est dissous dans l'alcool tiède. Par refroidissement, on obtient l'éther cristallisé ; j'ai répété cette opération sur les divers fractionnements du liquide bouillant à $150^\circ - 156^\circ$, et soit par cristallisation fractionnée, soit par dissolution fractionnée, je n'ai jamais pu obtenir qu'un point de fusion, net $64^\circ - 65^\circ$. Il semble donc que s'il se forme ici deux isomères stéréochimiques, l'un d'eux n'existe qu'en proportion très faible.

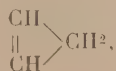
Vu le peu de rendement fourni par l'action sur la dibromhydrine de l'anhydride phosphorique, j'ai essayé d'autres déshydratants : anhydride borique, acide sulfurique, chlorure de zinc ; les résultats sont encore plus mauvais ; seul, l'acide métaphosphorique m'a donné quelque rendement, mais il se mélange mal avec la dibromhydrine.

Enfin, je me suis demandé si en fixant une molécule d'acide bromhydrique sur le bromure de propargyle $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^2\text{Br}$, on n'arriverait pas à une épidibromhydrine β . En examinant les composés de structure analogue, on voit que la fixation de l'hydracide ne se fait pas toujours de la même façon : l'allylène conduit au bromure $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CH}^3$, mais l'acide propiolique fournit l'acide $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$. Le composé d'addition du bromure de propargyle et de l'acide bromhydrique est le principal produit de l'action du bromure phosphoreux sur le propinol. M. Henry a déjà signalé ce fait sans autre indication : j'ai préparé, en effet, par ce moyen 20^{er} d'un composé répondant à la formule $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^2$ (voir p. 55)

et je l'ai identifié avec l'épidibromhydrine α : il bout à 140° - 142° et, par addition de brome, il fournit le tétrabromure d'allène $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CBr}^2-\text{CH}^2\text{Br}$; je dois cependant signaler la présence de produits à points d'ébullition plus élevés, mais que le manque de matière m'a empêché d'étudier.

ACTION DE LA POUDRE DE ZINC SUR LES ÉPIDIBROMHYDRINES.

MM. Gustavson et Demjanoff, en traitant l'épidibromhydrine α , $\text{CH}^2=\text{CBr}-\text{CH}^2\text{Br}$, par la poudre de zinc et l'alcool, ont obtenu l'allène, $\text{CH}^2=\text{C}=\text{CH}^2$, grâce au départ simultané de deux atomes de brome. La réaction est plus complexe avec l'épidibromhydrine β . On aurait pu espérer obtenir le carbure



il n'en est rien : 25^{gr} d'épidibromhydrine β , traités par 50^{gr} de poudre de zinc et 50^{gr} d'alcool à 80 pour 100, m'ont donné un mélange de gaz occupant environ $2^{\text{l}},600$ et constitué principalement par du propylène accompagné d'une petite quantité d'un carbure acétylénique. On enlève ce dernier en faisant passer le mélange dans du nitrate d'argent alcoolique. Le gaz ainsi lavé, recueilli dans le brome, est absorbé. Il se fait du bromure de propylène que j'ai caractérisé par son point d'ébullition et par un dosage du brome. L'action principale du zinc a donc été ici une action hydrogénante; il s'est fait en même temps un peu d'un carbure acétylénique. Ce fait n'est pas isolé et je signale plus loin des résultats analogues (p. 30).

Alcools allyliques monobromés. — Les épidibromhydrines α et β se transforment facilement en alcools allyliques bromés soit par l'action de l'eau en tube scellé, soit par l'action d'une solution alcaline; on peut égale-

ment passer par les acétines résultant de l'ébullition, au réfrigérant ascendant, d'un mélange d'épidibromhydrine, d'acétate de potassium et d'acide acétique. Les rendements sont bons mais s'éloignent toutefois notablement du rendement théorique.

L'*acétine* α , $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{OCOCH}^3$, distille facilement sans altération; j'ai pu la rectifier au tube Le Bel à 5 boules. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 157° - 158° sous la pression de 765^{mm} .

M. Henry avait déjà obtenu ce liquide; mais, d'après ce savant, il bouillirait à 163° . Je n'ai pu arriver à un point d'ébullition aussi élevé.

L'*acétine* β



ressemble beaucoup à la précédente, mais elle bout à 175° - 177° sous la pression de 760^{mm} .

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	1 ^{gr} ,779
Abaissement.....	0°,97
Poids moléculaire trouvé.....	181
» » théorique....	179

Dosage du brome :

Matière employée.....	0,3572
Bromure d'argent.....	0,3754

Soit en centièmes :

		Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^2\text{Br}$.
Brome	44,72	44,68

La saponification des acétines par la soude étendue conduit aux alcools.

L'*alcool* α



découvert par M. Henry, est décrit par lui dans deux Mémoires où il lui attribue pour point d'ébullition respectivement 152° puis 155°. Ces deux nombres se rapportent d'ailleurs au même corps. J'ai trouvé pour ma part 153°-154° sous une pression de 755^{mm}.

L'alcool β $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ bout à 169°-170°. Sa densité à 0° est 1,59.

Cryoscopie :

Acide acétique	39 ^{gr}
Matière dissoute	1 ^{gr} ,535
Abaissement.....	1°,11
Poids moléculaire trouvé.....	138
» théorique...	137

Analyse.

I. Matière employée	0,3952
Acide carbonique	0,3760
Eau.....	0,1441
II. Matière employée.....	0,4347
Bromure d'argent.....	0,5956

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{BrO}$.
C.....	25,93	»	26,27
H.....	4,04	»	3,64
Br.....	»	58,25	58,39
O.....	»	11,78	11,67

J'ai déjà signalé (p. 12) l'éther paranitrobenzoïque de cet alcool, c'est un corps solide fondant à 64°-65.

Cryoscopie :

Acide acétique	10 ^{gr}
Matière dissoute	2 ^{gr} ,233
Abaissement.....	0°,76
Poids moléculaire trouvé.....	285
» théorique...	286

Dosage du brome :

Matière employée.....	0,5435
Bromure d'argent.....	0,3561

Soit, en centièmes :

		Théorie pour $C^{10}H^8BrAzO^4$.
Brome	27,88	27,97

Éthers méthyliques.

J'ai obtenu l'éther β $CHBr \equiv CH - CH^2OCH^3$ en faisant réagir l'épidibromhydrine β sur l'alcool méthylique sodé. Même en opérant à froid et en présence d'un excès d'alcool, il se fait une notable quantité d'éther méthylpropargylique. On chauffe pendant quelque temps au réfrigérant ascendant pour achever la réaction, puis on distille. L'éther β se trouve presque exclusivement dans les premières portions, bien que, purifié, il bouille notablement plus haut que l'alcool méthylique distillant après lui. On jette ces premières portions dans l'eau, l'éther se précipite; on le sèche au chlorure de calcium et on le redistille. Il passe à 127° - 128° sous la pression de 760^{mm}.

L'éther éthylique correspondant bout à 145° - 146° .

Cryoscopie :

Benzène.....	48 ^{gr}
Matière dissoute.....	1 ^{gr} ,636
Abaissement	1 ^o ,04
Poids moléculaire trouvé.....	160
» théorie.....	165

Dosage du brome :

Matière employée.....	0 ^{gr} ,1760
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} ,2003

Soit, en centièmes :

		Théorie pour C^2H^3BrO .
Brome	48,42	48,48

Éther α $CH^2 = CBr - CH^2OCH^3$. — La difficulté d'obtenir en quantité notable les épидибромhydrines et leurs dérivés a conduit à se servir surtout de cet éther α , qui est relativement facile à obtenir par le procédé décrit au début : on fait réagir la potasse sur l'éther dibromométhylque



On opère avec avantage de la façon suivante : la base n'est pas prise trop sèche, sans quoi il se fait beaucoup d'éther propargylique ; la potasse à 70 pour 100 convient bien. Le corps à attaquer est placé dans un ballon surmonté d'un tube Le Bel à 5 boules. De temps en temps on débouche et l'on projette quelques morceaux de potasse grossièrement concassée. On chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque 115° - 120° ; à ce moment on éloigne le feu ; quand il ne distille plus rien on rajoute de la potasse et ainsi de suite. On évite de cette façon que la réaction ne s'emballe, ce qui est fréquent sans cela. Malgré la présence du tube Le Bel il y a entraînement de dibromopropane oxy-méthane. On le retrouve dans les rectifications ultérieures, et on le traite à nouveau. 2^{kg} d'alcool allylique m'ont ainsi fourni environ 2^{kg}, 600 d'éther méthylbromallylique.

Il est à remarquer qu'on n'obtient pas d'éther β ; ce fait est bien d'accord avec la non-production d'épidибромhydrine β dans l'action de la potasse sur la tribromhydrine.

ACTION DES ÉPIDIBROMHYDRINES SUR LES AMINES.

M. Reboul, en faisant réagir l'épidибромhydrine α sur l'ammoniaque alcoolique a obtenu une base incristallisable,

L.

répondant à la formule $\text{HAz}(\text{CH}_2 - \text{CBr} = \text{CH}_2)_2$. Il l'a identifiée avec le corps auquel Maxwell Simpson (1) était arrivé en faisant réagir la tribromhydrine sur l'ammoniaque en présence de l'alcool. Le chlorhydrate cristallise mal; le chloroplatinate peut s'obtenir assez pur. M. Baeyer (2) en chauffant fortement cette base avec de l'ammoniaque, a obtenu la picoline 1.3.

Ces données m'ont conduit à faire réagir l'aniline sur l'épidibromhydrine β . Les résultats ont été tels que l'on pouvait les prévoir par analogie. La réaction très vive est modérée par la présence d'un grand excès d'éther. On voit alors se déposer petit à petit des cristaux de bromhydrate d'aniline. On s'en débarrasse par filtration, puis on évapore ce qui a passé. On obtient ainsi un liquide jaunâtre se colorant rapidement à l'air. En le chauffant peu de temps dans un courant de vapeur d'eau on élimine l'excès de propylène bromé. Il reste l'aniline substituée



qui ne distille ni dans le vide ni dans la vapeur d'eau.

Voici les résultats qu'elle fournit telle quelle :

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}	,
Matière dissoute.....	1 ^{gr} , 12	
Abaissement.....	0°, 15	
Poids moléculaire trouvé.....	219	
» théorique	212	

Le dosage du brome s'est trouvé un peu faible. La base se dissout très bien dans l'acide chlorhydrique, mais, si l'on veut évaporer cette solution à chaud, on n'obtient qu'une huile noire. A froid, au contraire, il se dépose une croûte cristalline, soluble dans l'acide acétique. L'évaporation de

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 3^e série, t. LVI, p. 129.

(2) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. II, p. 399.

cette solution fournit des cristaux fondant à 160°-163°. C'est le chlorhydrate de la base. J'y ai dosé simultanément le chlore et le brome.

Dosage :

Matière employée	0 ^{gr} , 1678
Sels d'argent	0 ^{gr} , 2231

Soit, en centièmes :

		Théorie pour C ⁹ H ¹¹ BrClAz.
Cl + Br.....	46,32	46,48

en admettant que pour un atome de chlore il y ait un atome de brome.

A la distillation la base se décompose : on voit apparaître des fumées blanches dues à l'acide bromhydrique ; le réfrigérant se tapisse de petits cristaux. Si l'on traite ces derniers à froid par de la potasse, on perçoit nettement l'odeur de la quinoléine. On arrive d'ailleurs à isoler cette base en mélangeant l'aniline substituée en question avec de la litharge, puis chauffant le tout sur une grille à analyse. On traite le liquide recueilli par un peu de chromate de potasse et d'acide sulfurique. On rend ensuite alcalin et l'on distille avec de la vapeur d'eau. La quinoléine recueillie est caractérisée par son point d'ébullition, 238°, et par le dosage de l'azote.

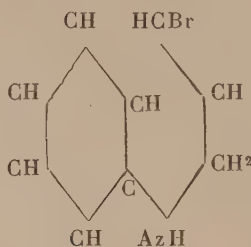
Dosage de l'azote :

Matière	0,1721
Azote.....	0,0189

Soit, en centièmes :

		Théorie pour C ⁹ H ⁷ Az.
Azote	10,98	10,89

La synthèse de la quinoléine avait d'ailleurs été faite d'une façon tout à fait analogue par M. W. Koenigs en partant de l'allylaniline. En écrivant la base dont je suis parti sous la forme suivante



on voit immédiatement comment elle fournit la quinoléine en présence d'un corps susceptible de prendre le brome et l'hydrogène.

Les deux épидибромhydrines réagissent également avec facilité sur la phénylhydrazine. Avec l'épidибромhydrine β j'ai obtenu une phénylhydrazine substituée dont le sulfate $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{H}^2\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}$ fond à 133° .

Cryoscopie :

Acide acétique.....	40 ^{gr}
Matière dissoute.....	0 ^{gr} ,9799
Abaissement.....	0°,30
Poids moléculaire trouvé.....	318
» calculé.....	325

Dosage du brome :

Matière employée.....	0,435
AgBr.....	0,2566

Soit, en centièmes :

		Théorie.
Br.....	25,11	21,76

ADDITION DE DEUX ATOMES DE BROME AUX ÉPIDIBROMHYDRINES
ET A LEURS DÉRIVÉS.

Au point de vue de la fixation de deux atomes de brome, la position de l'atome de ce corps existant déjà dans la molécule a une grande influence. Tandis que les corps renfermant le groupement $\text{CH}^2 = \text{CBr}$ réagissent facilement sur l'halogène, à ce point que la présence du chloroforme est indispensable pour modérer le phénomène, les isomères renfermant le groupe $\text{CHBr} = \text{CH}$ n'absorbent que lentement le brome à 0° en solution chloroformique. Même à cette température, l'addition ne se fait pas sans être accompagnée de substitutions. Pendant les distillations entreprises en vue de purifier les produits obtenus, on voit se déposer, sur les parois du réfrigérant, quelques cristaux, mais en très petite quantité si l'on a opéré en refroidissant.

En outre, les fonctions associées aux groupes dont il vient d'être question paraissent avoir quelque influence sur la facilité avec laquelle le brome s'absorbe.

Voici quelques données sur les produits obtenus.

Tétrabromopropane $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CBr}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$.

M. Reboul a décrit un corps de cette formule, bouillant à 250° - 252° et ayant pour densité 2,64. Il l'obtenait en faisant réagir le brome sur l'épidibromhydrine α $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{Br}$. Postérieurement MM. Denjanoff et Gustavson ayant découvert l'allène et l'ayant saturé de brome, ont obtenu aussi un tétrabromopropane bouillant avec décomposition à 215° - 230° et ayant pour densité à 0° 2,729.

J'ai pensé que ces deux corps devaient être identiques, puisque l'allène dérive de l'épidibromhydrine β par perte de deux atomes de brome. Les différences de points d'ébullition et de densité devaient tenir à ce que les corps

décrits étaient insuffisamment purs. En effet, j'ai vérifié qu'en fixant du brome soit sur l'épidibromhydrine β , soit sur l'allène, on obtient le même composé. C'est un liquide incolore, d'une odeur camphrée, ne distillant pas sans altération à la pression ordinaire, mais bouillant à 169° - 170° sous la pression de 80^{mm} . Il est commode surtout en hiver de le purifier par des congélations fractionnées. D'après M. Denjanoff (¹), ce bromure refroidi cristallise pour fondre ensuite vers 0° . J'ai pu l'amener à fondre entre 10° et 11° . Il forme alors de gros cristaux positifs et uniaxes. Les mesures d'angles n'ont pu être faites, les surfaces étant difficilement sèches. Sa densité à 0° , lorsqu'il est surfondu, égale 2,739. Quand on le distille à la pression ordinaire, il se dégage d'abondantes fumées d'acide bromhydrique. Le thermomètre marquait au début 230° ; il est monté régulièrement sans arrêt jusqu'à 250° pour un volume de 20^{cc} de liquide. Toutefois le produit brut recueilli cristallise encore quand on l'entoure de glace et de sel, ce qui indique que la décomposition n'a pas été poussée très loin.

Tétrabromopropane $\text{CHBr}^2 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$.

J'ai obtenu ce bromure isomérique avec le précédent, en fixant deux atomes de brome sur l'épidibromhydrine β . L'opération se fait sans difficultés. Le liquide obtenu ne se solidifie pas à -70° , mais il devient très visqueux. Il distille à 179° - 180° sous la pression de 80^{mm} . Sa densité à 0° est 2,76.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	40 ^{gr}
Matière dissoute.....	3 ^{gr} , 293
Abaissement.....	0 ^o , 70
Poids moléculaire trouvé.....	457
» théorique.....	439

(¹) *Journal für prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXVIII, p. 204.

Dosage du brome :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 1186
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 2484

Soit, en centièmes :

		Théorie pour C ² H ⁴ Br ² .
Brome	88,80	88,88

Tribromopropanol CH²Br - CBr² - CH²OH.

Je l'ai obtenu en fixant deux atomes de brome sur l'alcool CH² = CBr - CH²OH. C'est un liquide très sirupeux, d'une faible odeur rappelant celle de la dibromhydrine. Il bout à 125°-129° sous la pression de 18^{mm}.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	3 ^{gr} , 643
Abaissement	1°, 21
Poids moléculaire trouvé.....	301
» théorique....	297

Dosage du brome :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 2312
Bromure d'argent	0 ^{gr} , 4385

Soit, en centièmes :

		Théorie pour C ² H ² Br ² O.
Brome	80,70	80,80

Tribromopropanol CHBr² - CHBr - CH²OH.

L'alcool CHBr = CH - CH²OH, dissous dans son volume de chloroforme et maintenu à 0°, ne réagit que très

lentement sur le brome. La décoloration a lieu cependant avec le temps; il se fait des fumées blanches. On chasse le chloroforme par évaporation sous pression réduite, puis on distille dans le vide. L'alcool purifié bout à 155° – 157° sous la pression de 27^{mm} . Vers 230° , sous la pression atmosphérique, il commence à distiller en émettant d'abondantes fumées d'acide bromhydrique. C'est, comme son isomère, un liquide sirupeux.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière	2 ^{gr} , 901
Abaissement.....	0 ^o , 97
Poids moléculaire calculé.....	299
» théorique.....	297

Dosage du brome :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 2501
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 4745

Soit, en centièmes :

		Théorie pour $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}$.
Brome	80,73	80,80

Tribromopropane-oxyméthane $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CBr}^2 - \text{CH}^2\text{OCH}^2$.

C'est un liquide d'une odeur camphrée, se solidifiant quand on le refroidit à -79° , bouillant à 118° – 119° sous la pression de 35^{mm} . Sa densité à 0° égale 2,229.

Dosage du brome :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 314
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 5697

Soit, en centièmes :

		Théorie pour $\text{C}^3\text{H}^2\text{Br}^3\text{O}$.
Brome	77,20	77,17

Tribromopropane-oxyméthane $\text{CHBr}^2 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$.

L'éther $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$ fixe le brome bien moins facilement que le bromure $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$. On a, même à 0° en solution chloroformique, des produits de substitution. Le chloroforme étant chassé, on distille sous pression réduite. L'éther ainsi obtenu bout à $133^\circ - 135^\circ$ sous la pression de 35^{mm} .

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39^{gr}
Matière dissoute.....	$3^{\text{gr}}, 210$
Abaissement.....	$1^{\text{°}}, 02$
Poids moléculaire trouvé.....	313
» théorique....	311

Dosage du brome :

Matière.....	$0^{\text{gr}}, 2112$
Ag Br.....	$0^{\text{gr}}, 3838$

Soit, en centièmes :

		Théorie pour $\text{C}^4\text{H}^7\text{BrO}$.
Br.....	$77,32$	$77,17$

En même temps que distillent les dernières portions, on voit apparaître dans le réfrigérant quelques cristaux. Ce sont des aiguilles fondant à 140° en se décomposant; elles sont solubles dans l'eau; la solution rougit le tournesol et décompose les carbonates. On purifie ce corps par cristallisation dans un mélange d'acétone et de ligroïne. On l'a alors sous forme de cristaux opaques et soyeux groupés ensemble.

Ces cristaux sont d'autant plus abondants que l'action du brome a été moins ménagée. Ils constituent un acide bromopropénoïque $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr} ,
Matière dissoute.....	0 ^{gr} , 4313
Abaissement.....	0°, 28
	Théorie pour C ³ H ³ BrO ² .
Poids moléculaire.....	154 151

Analyses :

I. Matière.....	0,368 ^{gr}
CO ²	0,3186
H ² O.....	0,715
II. Matière.....	0,2805
AgBr.....	0,3429

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour C ³ H ³ BrO ² .
C.....	23,61	»	23,84
H.....	2,15	»	1,97
Br.....	»	52,02	52,98

J'ai retrouvé le même acide en faisant réagir le brome sur l'éther méthylpropargylique en vue d'arriver au produit d'addition tétrabromé. La réaction est violente au début, il faut refroidir et opérer en présence de chloroforme. Mais on n'arrive pas alors à fixer quatre atomes; si, ayant chassé le chloroforme, on ajoute sans refroidir tout le brome restant d'un seul coup, une ébullition se produit. Quand elle s'est calmée, on distille sous pression réduite, il reste dans le ballon quelques goudrons. Le liquide distillé pique violemment les yeux, ce qui s'explique si l'on y admet, comme je vais le faire tout à l'heure, l'existence d'aldéhydes bromées; on expose le liquide en plein soleil dans un grand verre de montre. Il se dégage

de l'acide bromhydrique, puis on voit apparaître des cristaux (environ 13^{gr} pour 40^{gr} d'éther méthylpropargylique). La production d'éther tétrabromé paraît être nulle dans ces conditions. Les cristaux sont essorés sur une plaque poreuse, lavés à la ligroïne, puis dissous dans l'acétone qui laisse un corps de nature organique non encore fondu à 230°.

L'évaporation de l'acétone fournit l'acide bromopropénoïque décrit ci-dessus.

Voici quelle me paraît être l'explication de la présence de cet acide : quand le brome réagit sur l'éther sulfurique, il se fait un dérivé bromé de substitution qui, chauffé en présence d'eau, se décompose en alcool, acide bromhydrique et aldéhyde. Ici l'éther $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$ fixe partiellement le brome, mais la réaction d'addition ne se fait pas beaucoup plus facilement que la réaction de substitution et une partie de l'éther fournit le corps $\text{CHBr} = \text{CHCHBrOCH}^3$. Ainsi s'explique la production d'acide bromhydrique signalée. Quand, ensuite, on distille en présence de l'eau attirée par cet hydracide, l'éther substitué se décompose comme le dérivé bromé de l'oxyde d'éthyle ; il se fait de l'alcool méthylique, de l'acide bromhydrique et de l'aldéhyde $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CHO}$, laquelle, s'oxydant à l'air, donne naissance à l'acide



Si avec l'éther méthylpropargylique on arrive au même résultat, c'est que le brome agit sur lui par substitution ; il en résulte la production d'une molécule d'acide bromhydrique, elle se fixe sur l'éther acétylénique et l'on retombe sur l'éther $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$.

Un acide β bromoacrylique a déjà été décrit, comme fondant à 115°. Wallach l'a préparé le premier en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique le tribromolactate

d'éthylidène trichloré ⁽¹⁾. Plus tard Stolz ⁽²⁾ l'a retrouvé parmi les produits qui se forment quand on traite l'acide propiolique par une solution aqueuse d'acide bromhydrique à 20 pour 100. Il serait intéressant de savoir si la différence des points de fusion tient à la présence d'impuretés, ou si, comme cela me paraît assez probable, on a là les deux stéréoisomères prévus par la théorie. (L'isomère plan est connu et fond à 70°.)

PRODUITS RÉSULTANT DE L'ADDITION DE DEUX ATOMES DE
BROME AUX DÉRIVÉS PROPARGyliQUES.



On peut obtenir des composés répondant à cette formule :

1° Soit en fixant deux atomes de brome sur les composés propargyliques ;

2° Soit en enlevant une molécule d'acide bromhydrique aux corps en C^3 renfermant le groupe $\text{CHBr}^2-\text{CBr}^2$.

On ne saurait affirmer que ces deux modes de préparation conduisent aux mêmes corps, puisque la Stéréochimie prévoit ici deux séries de corps isomériques. Comme pour les épидibromhydrines la question de savoir si ces corps sont identiques ou stéréoisomériques présente de grosses difficultés, car tous les points de fusion sont très bas ; aussi n'ai-je cherché à éclaircir la question qu'à propos des éthers méthyliques qui s'obtiennent plus facilement que l'alcool ou le bromure.



J'ai obtenu ce composé en quantité assez notable parmi les produits résultant de l'action de la potasse sèche non

⁽¹⁾ *Liebig's Annalen*, t. CXCH, p. 55.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XIX, p. 541.

en excès sur le tétrabromure d'allène. Il faut opérer sous pression réduite; l'action est vive, le liquide distillé est rectifié plusieurs fois dans le vide. On arrive ainsi à isoler le tribromure : c'est un liquide bouillant à 89° - 90° sous la pression de 10^{mm} ; il ne distille pas sans altération à la pression ordinaire, sauf dans un courant de vapeur d'eau. Il irrite très vivement les yeux; il est à remarquer d'ailleurs que, tandis que les chlorures correspondants ont une odeur fraîche et presque éthérée, rappelant celle du chlorure de propylène, les bromures non saturés de la série en C^3 sont en général pénibles à manier. La densité de ce tribromure à 0° est égale à 2,510.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	100 ^{gr}
Matière dissoute.....	3 ^{gr} , 356
Abaissement.....	0 ^o , 46
Poids moléculaire trouvé.....	284
» » théorique...	279

Dosage du brome :

Matière employée.....	0 ^{gr} , 272
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 5492

Soit en centièmes :

		Théorie pour $C^3H^3Br^3$.
Brome.....	85,92	86,02

L'action de la poudre de zinc et de l'alcool sur ce bromure fournit principalement de l'allylène. Cette réaction s'explique, si l'on admet une hydrogénation du brome primaire ramenant au bromure d'allylène



En vue de confirmer cette manière d'interpréter la réaction, j'ai fait agir la poudre de zinc et l'alcool sur la

tribromhydrine de la glycérine, puis sur le bromure d'allyle (1). Dans les deux cas, je suis arrivé, avec de très bons rendements, au propylène. Dans le cas du bromure d'allyle l'hydrogénation en question se produit seule. L'enlèvement de deux atomes de brome sans hydrogénation par la poudre de zinc et l'alcool n'est donc pas un fait général. De ces essais et de ceux qu'a publiés postérieurement M. Denjanoff (2), il résulte que les seuls cas actuellement connus, où cela ait lieu, sont ceux où les deux atomes de brome sont reliés à deux atomes de carbone voisins ou à deux atomes de carbone séparés par un troisième et symétriques par rapport à lui (comme dans le cas du bromure de triméthylène.)

Le composé (3) identique ou stéréoisomérique avec ce bromure résultant de l'action du brome sur le bromure de propargyle a été obtenu par M. Henry. D'après ce savant, c'est un liquide non volatil (je pense qu'il veut dire à la pression ordinaire), ayant pour densité 2,53 à 10°.



J'ai obtenu son acétine en faisant réagir le bromure précédent sur l'acétate de potassium en solution acétique. C'est un liquide bouillant à 106°-109° sous une pression de 20^{mm}.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	2 ^{gr} ,69
Abaissement.....	1°,00
Poids moléculaire trouvé.....	262
» » théorique.....	258

(1) *Bulletin de la Soc. Chim. de Paris*, t. VII, p. 260.

(2) *Berichte der deut. Ges.*, t. XXVIII, p. 21.

(3) *Idem.*, t. VII, p. 761.

En saponifiant cette acétine, on arrive à l'alcool; mais, au point de vue du rendement, il est préférable de traiter le tribromopropanol $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ dissous dans l'alcool méthylique par une solution de sodium, dans le même alcool en excès. Il se dépose du bromure de sodium, on chasse l'alcool au bain-marie et l'on jette le résidu dans l'eau. L'alcool bromé tombe au fond, on le redistille. Purifié, il bout à 205° - 208° sous la pression de 760^{mm} . Il brunit légèrement pendant la distillation.

M. Henry avait indiqué que l'alcool propargylique fixe deux atomes de brome, mais n'avait pas décrit le composé obtenu.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	1 ^{gr} ,97
Abaissement.....	0°,88
Poids moléculaire calculé.....	223
» » théorique.....	216

Dosage du brome :

Matière employée.....	0,2761
Bromure d'argent.....	0,4801

Soit, en centièmes :

	Théorie pour $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}$.
Brome.....	73,89 74,07

Dibromopropène oxyméthane $\text{CHBr} = \text{CBr}-\text{CH}_2\text{OCH}^3$.

On le prépare comme l'alcool précédent, mais à partir de l'oxyde $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_2-\text{CH}_2\text{OCH}^3$. L'éther obtenu lavé à l'eau, puis séché rapidement au chlorure de calcium, est rectifié au tube Le Bel. C'est un liquide d'une odeur agréable à froid, mais piquante à chaud, et bouil-

lant à 175° - 177° sous la pression de 745^{mm} . Sa densité à 0° égale 1,903.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	3 ^{gr} ,579
Abaissement.....	1 ^o ,51
Poids moléculaire trouvé.....	237
» » théorique.....	230

Dosage du brome :

Matière employée.....	0,3102
Bromure d'argent.....	0,5047

Soit, en centièmes :

	Théorie pour $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2\text{O}$.
Brome.....	69,23 69,56

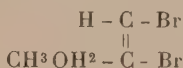
Sous l'action de la poudre de zinc et de l'alcool cet éther fournit facilement l'éther méthylpropargylique.

Il se dissout dans l'acide sulfurique à 66° , mais, par addition d'eau, il se précipite inaltéré. Si l'on emploie l'acide sulfurique fumant, il se fait un vif échauffement; on voit apparaître des fumées d'acide bromhydrique. En jetant le tout dans l'eau puis distillant, on obtient le tribromopropène $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ déjà décrit. Une partie de l'éther oxyde a donc, sous l'influence de l'acide sulfurique et de l'acide bromhydrique de décomposition, été transformé en bromure. On obtient en même temps beaucoup de goudron.

Comme je l'ai rappelé plus haut, la Stéréochimie prévoit deux éthers $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$. Le produit dont je viens de parler semble être un corps unique, du moins autant qu'on peut l'affirmer en s'appuyant seulement sur la constance du point d'ébullition. Il était intéressant de le comparer au produit résultant de l'action de brome sur

l'éther méthylpropargylique et que j'ai obtenu comme il suit : on dissout 70^{gr} de l'éther acétylénique dans 100^{gr} de chloroforme ; à l'aide d'un mélange de glace et de sel on maintient la température inférieure à 0°, pendant que l'on fait tomber goutte à goutte la quantité théorique de brome dissoute également dans le chloroforme. L'opération est faite à l'abri de la lumière du jour. Malgré ces précautions, je n'ai pu éviter la production d'acide bromhydrique.

Le chloroforme étant chassé par un courant d'air, j'ai soumis le résidu à la distillation. Il s'est comporté absolument comme l'éther décrit au début de ce paragraphe. Rien ne m'a paru assez probant pour pouvoir établir entre ces deux corps une différence quelconque : tous deux réagissent de la même façon sur le zinc et l'alcool, tous deux décolorent le brome avec la même lenteur à froid ; je ne puis cependant affirmer avec certitude que le schéma



doit être attribué à ce corps, bien qu'il dérive de l'éther propargylique. En effet, il peut arriver, lors de la fixation de deux atomes de brome sur une triple liaison, qu'il se produise, surtout en présence d'acide bromhydrique, une transposition moléculaire à la suite de laquelle les atomes ne sont plus situés vis-à-vis ; c'est ainsi qu'en bromant l'acide tétrolique on peut obtenir presque exclusivement soit l'un, soit l'autre des deux acides dibromocrotoniques stéréo-isomériques $\text{CH}^3\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CO}^2\text{H}$, bien que le mode opératoire ait été très peu modifié. De même, le tolane, additionné de brome, fournit à la fois les deux bromures isomériques dans l'espace. C'est qu'ici intervient non seulement l'origine du corps, mais aussi la stabilité relative des deux isomères.

COMPOSÉS RÉSULTANT DE L'ADDITION DE QUATRE ATOMES DE BROME
AUX COMPOSÉS PROPARGyliQUES



Je les ai obtenus, à partir des composés non saturés qui viennent d'être décrits, en leur ajoutant deux atomes de brome. Cette addition, assez tranquille à froid, est accompagnée de réactions plus complexes lorsqu'on opère sur l'éther méthylique $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$.

Pentabromopropène $\text{CHBr}^2 - \text{CBr}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$.

Le tribromopropène $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ fixe deux atomes de brome donnant un liquide bouillant à 166° - 168° sous la pression de 20^{mm} .

Par refroidissement ce liquide se prend en une masse translucide semblable à une résine.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	40 ^{gr}
Matière dissoute.....	3 ^{gr} , 293
Abaissement.....	0°, 70
Poids moléculaire calculé.....	457
» théorique....	439

M. Henry, en fixant quatre atomes de brome sur le bromure de propargyle, a obtenu un liquide visqueux non distillable, probablement identique avec celui qui vient d'être décrit.

Tétabromopropanol $\text{CHBr}^2 - \text{CBr}^2\text{CH}^2\text{OH}$.

L'action du brome sur l'alcool $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{OH}$ se fait à 0° en présence de chloroforme. On obtient alors un liquide très sirupeux bouillant à 164° - 168° sous la pression de 20^{mm} .

Dosage du brome :

Matière employée.....	0,1860
Bromure d'argent.....	0,3721

Soit, en centièmes :

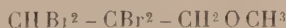
		Théorie pour $C^3H^3Br^4O$.
Brome	85,12	85,10

La cryoscopie de cet alcool dans l'acide acétique offre cette particularité que le poids moléculaire déduit d'une seule observation est trop élevé. Mais en appliquant la règle donnée par M. Raoult, c'est-à-dire en cherchant la limite vers laquelle tend le rapport de l'abaissement du point de congélation au poids du corps dissous quand ce dernier tend vers zéro, on arrive à un nombre satisfaisant. Pour un abaissement de $0^{\circ},28$ on trouve un poids moléculaire égal à 400, avec $0^{\circ},70$ un poids égal à 437; ce qui pour la limite donne 376, c'est-à-dire le nombre théorique.

Tétrabromopropane oxyméthane $CHBr^2 - CBr^2CH^2OC^3H$.

L'éther méthylique $CHBr = CBr - CH^2OCH^3$ décolore difficilement le brome à froid et à l'abri de la lumière solaire. A ce point de vue l'éther se différencie de l'alcool correspondant. La réaction opérée à chaud au soleil est complexe.

Si l'on veut obtenir un composé tétrabromé, il faut éviter une élévation trop forte de la température; on n'ajoutera le brome que petit à petit, attendant chaque fois que la décoloration se soit produite avant d'en remettre. On lave ensuite avec une eau chargée de carbonate de potasse et l'on soumet à la distillation. De 140° à 145° , sous une pression de 20^{mm} , il passe un liquide sirupeux ayant bien la formule



Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière.....	2 ^{gr} ,57
Abaissement.....	0°,65
Poids moléculaire calculé.....	395
» théorique....	390

Dosage du brome :

Matière	0,2067
Ag Br.....	0,4032

Soit, en centièmes :

		Théorie.
Br.....	83,04	82,05

Sous l'action de la potasse cet éther tétrabromé fournit le corps $\text{CBr}^2 = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$ qui sera décrit ultérieurement (p. 41).

Les portions qui ont distillé à d'autres températures, soumises à de nombreuses rectifications, ne bouillent pas à point fixe; elles se décomposent facilement avec formation d'acide bromhydrique.

Les ayant abandonnées quelques mois dans les tubes à essai, j'ai remarqué qu'il s'y déposait des cristaux peu nombreux (environ 3^{gr} pour 100^{gr} d'éther dibromopropénoïque).

Après avoir essoré ces cristaux sur une plaque poreuse, je les ai dissous dans le benzène bouillant. Par refroidissement il se dépose de petites aiguilles qu'on peut distiller sous pression réduite et faire recristalliser dans l'alcool. Elles fondent à 85°-86°, se dissolvent dans l'eau. La solution rougit le tournesol et décompose les carbonates. Le point de fusion et les données analytiques montrent qu'on a affaire à l'acide dibromopropénoïque



Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	0 ^{gr} ,683
Abaissement.....	0°29
Poids moléculaire calculé.....	235
» théorique.....	230

Analyses.

I. Matière	0,2951
CO ²	0,1672
H ² O.....	0,0308
II. Matière	0,2325
Ag Br.....	0,3760

Soit, en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour C ² H ² Br ² O ² .
C.....	15,45	»	15,65
H.....	1,15	»	0,87
Br.....	»	68,81	69,56

La production de cet acide me paraît s'expliquer comme celle de l'acide β -bromacrylique (p. 27) :

L'éther $\text{CHBr}=\text{CBr}-\text{CH}^2\text{OCH}^3$ fournit un dérivé bromé de substitution qui, à la distillation, se scinde en acide bromhydrique, alcool méthylique et aldéhyde



laquelle s'oxyde ensuite à l'air.

COMPOSÉS BROMO ET IODOPROPARGYLIQUES.

Les premiers résultent de l'action très ménagée de la potasse sur les corps $\text{CHBr}=\text{CBr}-\text{CH}^2\text{R}$ et les accompagnent souvent dans leur préparation. Leurs points d'ébullition sont très voisins de ceux des composés



mais ils en diffèrent par une stabilité beaucoup moindre. C'est ainsi que plusieurs ne distillent pas sans altération sous la pression atmosphérique habituelle. Les dérivés iodés s'obtiennent par l'action de l'iode sur les acétylures cuivreux.



On l'obtient en faisant agir la potasse sur le bromure



Il faut opérer sous pression réduite. C'est un liquide incolore, piquant les yeux, d'une odeur forte, phosphorée, ne distillant pas sans altération à la pression de 760^{mm}. Il bout à 73°-74° sous la pression de 30^{mm}, à 52°-55° sous 10^{mm}.

Chauffé à l'air, vers 150°, il donne un charbon volumineux. Sa densité à 0° égale 2,137. Il fixe deux atomes de brome en donnant un liquide distillant sous une pression de 3^{cm}.

L'oxygène de l'air n'agit pas sur lui, immédiatement du moins.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	100 ^{gr}
Matière dissoute.....	5 ^{gr} ,634
Abaissement	1°,12
Poids moléculaire calculé.....	197
» théorique ...	198

Dosage du brome :

Matière.....	0,296
Bromure d'argent	0,5618

Soit, en centièmes :

	Théorie
	pour
	$\text{C}^3\text{H}^2\text{Br}^2$.
Brome	80,77
	80,80

Au contact du sous-chlorure de cuivre ammoniacal et de ce bromure, il y a échauffement et formation d'un précipité gris.

Acétine du bromopropinol $\text{CBr} \equiv \text{C} - \text{CH}^2\text{OH}$.

Cette acétine s'obtient en chauffant quelque temps le bromure précédent avec de l'acétate de potassium en solution alcoolique. Elle ne bout pas sans décomposition à la pression de 760^{mm} , mais passe à 80° - 83° sous la pression de 12^{mm} .

Je n'ai pu toutefois obtenir l'alcool à l'état de pureté, les diverses méthodes que j'ai employées ne m'ayant fourni que quelques décigrammes de matière. Il m'a paru que c'était un liquide plus lourd que l'eau, commençant à distiller au-dessus de 165° en se décomposant.

C'est la saponification de son acétine qui semble en donner la plus grande quantité. J'ai essayé aussi l'action de la potasse sur le corps $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{OH}$ en calquant la préparation sur celle de l'alcool propargylique, mais je n'ai obtenu que des rendements insignifiants. Il faut opérer dans le vide; on n'arrive guère à modérer l'action de la potasse qui doit détruire l'alcool cherché comme elle détruit ses éthers; il se fait en particulier des corps précipitant le sous-chlorure de cuivre ammoniacal en rouge et d'autres en jaune. Enfin, j'espérais arriver à ce dibromopropinol en partant de son éther méthylique, grâce au procédé qui a permis à M. Eltekoff ⁽¹⁾ de passer de l'éther éthylpropargylique à l'alcool correspondant : j'ai chauffé l'éther bromopropargylique avec de l'acide sulfurique à 2 pour 100 à la température de 125° - 130° , pendant une heure et demie. Mais l'alcool bromé est pro-

⁽¹⁾ *Berichte der deutschen chemischen Ges.*, t. X, p. 1903.

blement beaucoup moins stable que le propinol et je n'ai obtenu que des goudrons.

Bromopropinoxyméthane $\text{CBr} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OCH}_3$.

On traite l'éther $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}_2\text{OCH}_3$ par une petite quantité de potasse à 70 pour 100. On chauffe sous pression réduite; ce qui a passé est séché et redistillé. Les portions supérieures sont soumises de nouveau à l'action de la potasse. Un excès de ce réactif est très nuisible, il produit dans le ballon des flammes et un dépôt de charbon.

On arrive ainsi à un liquide incolore, bouillant à $125^\circ - 126^\circ$ sous la pression de 740^{mm} . Sa densité à 0° est 1,47. Refroidi, il cristallise en belles aiguilles fondant à -20° .

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	1 ^{gr} ,60
Abaissement.....	1°,02
Poids moléculaire trouvé.....	156
» théorique.....	149

Les analyses ont donné :

I. Matière employée.....	0,2123
Acide carbonique.....	0,2490
Eau.....	0,0719
II. Matière employée.....	0,2430
Bromure d'argent.....	0,3060

Soit, en centièmes :

		Théorie pour $\text{C}^1\text{H}^1\text{Br O}$.
I. C.....	31,99	32,21
H.....	3,76	3,35
II. Br.....	53,58	53,68

Surchauffé à l'air, cet éther prend feu et brûle avec une flamme pourpre. Sous l'action de la potasse à chaud, il fournit un corps spontanément inflammable à l'air qui doit être l'acétylène bromé $\text{CBr} \equiv \text{CH}$. M. Henry a en effet établi que l'éther méthylpropargylique, sous l'action de la potasse donne de l'acétylène.

L'éther bromopropargylique précipite en jaune le sous-chlorure de cuivre ammoniacal. Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique, régénère l'éther méthylpropargylique. On savait déjà, par le cas de l'acétylène diiodé C^2I^2 étudié par M. Baeyer, que la précipitation du réactif cuivreux n'exige pas la présence d'un groupe $\text{CH} \equiv \text{C}$, mais se fait aussi quand cet hydrogène est remplacé par de l'iode.

En fixant deux atomes de brome sur l'éther bromopropargylique, j'ai obtenu le



C'est un liquide bouillant à 120° sous la pression de 25^{mm} , se solidifiant quand on le refroidit par un mélange de glace et de sel, et fondant à -11° . Son odeur rappelle celle de la menthe.

Cryoscopie :

Acide acétique	39 ^{gr}
Matière dissoute	3 ^{gr}
Abaissement	0°,94
Poids moléculaire calculé	319
» théorique	309

Dosage du brome :

Matière	0,2210
Ag Br	0,4035

Soit, en centièmes :

		Théorie pour $C^4H^5Br^2O$.
Br.....	77,68	77,64

Iodopropinol $CI \equiv C - CH^2OH$.

Les dérivés iodopropargyliques sont plus faciles à obtenir que leurs correspondants bromés. Pour ces derniers, j'ai eu recours à l'action de la potasse; or ce réactif les détruit très facilement. Ici j'ai fait agir l'iode dissous dans l'iodure de potassium et l'eau sur le précipité cuivreux du propinol. Quand la décoloration de l'iode ne se fait plus, on ajoute encore un peu du dérivé cuivreux, on filtre et l'on soumet le liquide filtré à des extractions à l'éther. Par évaporation de ce dissolvant on obtient l'iodopropinol cristallisé. On le redissout dans l'eau froide qui, par évaporation, abandonne l'alcool sous forme de cristaux nacrés incolores. Avec le temps ils deviennent roses. Ce composé a une odeur forte; sa solution aqueuse est très vésicante. Il fond à 43° - 44° .

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	0 ^{gr} ,8107
Abaissement.....	0 ^o ,42
Poids moléculaire calculé.....	193
» théorique ..	182

Analyse :

Matière.....	0,3025
CO ²	0,2145
H ² O.....	0,0497

Soit, en centièmes :

		Théorie.
C.....	19,37	19,77
H.....	1,82	1,64

L'iodopropinol précipite le sous-chlorure de cuivre ammoniacal en jaune. L'eau bouillante altère cet alcool. Il se fait quelques cristaux fondant à 150°.

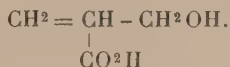
J'ai obtenu l'éther méthylique $\text{CI} \equiv \text{C} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$ de la même façon que l'iodopropinol, mais en partant du dérivé cuivreux de l'oxyde $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^2\text{OCH}^3$. C'est un corps solide distillant à 74° sous la pression de 20^{mm}. Il fond à 24°.

CHAPITRE II.

PASSAGE AUX CORPS EN C⁴.

Nitrile et acide bromobuténoïque C⁴H⁵BrO².

Le premier de ces deux corps a été obtenu par l'action du cyanure de potassium sur l'épidibromhydrine β. Avant de le décrire, je rappellerai les résultats auxquels était arrivé M. Claus (1) en partant de l'épidichlorhydrine α. M. Claus opérait à froid, en solution alcoolique; il se faisait des nitriles qu'on n'isolait pas; le produit brut était saponifié par la potasse. On obtenait ainsi un mélange de deux acides difficiles à séparer et à faire cristalliser. L'un est l'acide tricarballoylique, l'autre un acide C⁴H⁶O³ auquel M. Claus attribue la formule



Mes recherches ont porté sur l'épidibromhydrine β $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$. Voulant éviter autant que possible la disparition de la double liaison par fixation d'une molécule d'acide cyanhydrique, comme cela a lieu dans le cas étudié par M. Claus, puisqu'on obtient de l'acide tricarballoylique, j'ai utilisé la remarque faite par M. Pinner à propos du chlorure d'allyle. Si l'on fait agir ce corps sur le

(1) *Liebig's Annalen*, t. CLXX, p. 126.

cyanure de potassium en solution alcoolique, il se fait une certaine quantité de cyanure de propylène, en même temps que du cyanure d'allyle; mais à froid, en solution aqueuse, on n'obtient que ce dernier nitrile. Il est vrai que la réaction s'arrête dès qu'il s'en est formé 10 pour 100.

A 200^{gr} d'épidibromhydrine β , j'ai ajouté 65^{gr} de cyanure de potassium dissous dans le minimum d'eau froide. Il se forme deux couches qui ne se mélangent pas; aussi faut-il agiter fréquemment. Au bout de cinq jours, la fiole, dans laquelle on a fait le mélange, renferme une émulsion pâteuse qui ne se sépare plus en deux couches par le repos. On soumet à des extractions à l'éther, ce qui permet d'isoler un nitrile : La solution étherée est chauffée au bain-marie pour éliminer le dissolvant. On distille le résidu dans le vide en chauffant à l'aide d'un bain de carbonate de potassium, ce qui évite de dépasser 130°-140°.

Il passe d'abord 60^{gr} d'épidibromhydrine inaltérée et un peu d'eau, puis on voit distiller un liquide gras formant des stries dans l'eau. Enfin a lieu une décomposition assez brusque de la matière restant dans le ballon.

La masse distillée est soumise à de nouvelles rectifications qui m'ont permis d'isoler 6^{gr} d'un nitrile bouillant à 95°-98° sous la pression de 23^{mm}. Il paraît bouillir vers 180° à la pression atmosphérique, mais en se détruisant. Il correspond à la formule C^4H^4BrAz , ainsi que l'indiquent la cryoscopie et l'analyse.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière.....	1 ^{gr} , 424
Abaissement.....	0°, 95
Poids moléculaire trouvé.....	149
» théorique....	146

Dosage du brome :

Matière.....	0 ^{gr} , 1245
Bromure d'argent.....	0 ^{gr} , 1624

Soit, en centièmes :

		Théorie pour $C^4H^5BrAz.$
Brome	55,50	54,79

Il y a là un léger excès de brome, tenant probablement à la présence d'un peu d'acide bromhydrique.

Maintenu quelques heures à 100° au contact d'acide chlorhydrique fumant ce nitrile se saponifie. On extrait l'acide formé de sa solution aqueuse, à l'aide de l'éther qu'on évapore ensuite. L'extrait, maintenu quelque temps à 100° sous pression réduite, cristallise par refroidissement. Les cristaux sont purifiés par essorage sur une plaque poreuse. L'acide ainsi obtenu (environ 35°) correspond à la formule $C^4H^5BrO^2$, ainsi qu'il résulte de la cryoscopie et de l'analyse.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière	0 ^{gr} , 8961
Abaissement.....	0°, 53
Poids moléculaire calculé.....	169
» théorique ...	165

Analyses.

I. Matière employée.....	gr 0,278
Acide carbonique	0,2955
Eau.....	0,0828
II. Matière employée.....	0,156
Bromure d'argent.....	0,1760

Soit en centièmes :

			Théorie pour $C^4H^5BrO^2.$
	I.	II.	
C	28,98	»	29,09
H.....	3,30	»	3,03
Br	»	48,28	48,48

C'est un corps solide, bien cristallisé, soluble dans l'eau, l'éther, l'acide acétique, et fondant à 58°-59°. Son odeur rappelle celle de l'acide butyrique.

D'après son mode de production, sa formule est linéaire. C'est bien un acide bromopropénoïque. Le brome primaire de l'épidibromhydrine, réagissant plus facilement que l'autre sur l'alcool sodé ou sur l'acétate de potassium, nous avons le droit de penser qu'il en est de même vis-à-vis du cyanure de potassium et que le nitrile a pour formule



en sorte que l'acide dérivé serait

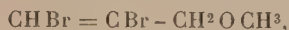


Cette formule n'est pas à l'abri de toute objection : le cyanure d'allyle $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 \cdot \text{CAz}$ saponifié donne un acide $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$. Mais, d'après Pinner, la migration de la double liaison est due à une fixation temporaire d'acide chlorhydrique. Or, l'épidibromhydrine $\text{CH Br} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$ ne fixant pas cet hydracide, il est peu probable que cette raison puisse être invoquée ici.

Dans le cas étudié par M. Claus, celui de l'épidichlorhydrine $\text{CH}^2 = \text{CCl} - \text{CH}^2\text{Cl}$, c'est le chlore secondaire, il est vrai, qui a réagi sur le cyanure; mais, comme on arrive non pas à un acide chloré, mais à un acide alcool, on a le droit de supposer que c'est parce que le chlore primaire a d'abord été transformé en oxhydrile par la potasse provenant de la dissociation hydrolitique du cyanure, que ce dernier n'a agi que sur le chlore secondaire. Faute d'une quantité suffisante de matière, il ne m'a pas été possible de voir si, par l'action de la potasse, on pouvait tirer de cet acide soit un acide acétylénique, soit un acide alcool et sa lactone, ce qui aurait élucidé la question.

*Action de l'acide carbonique sur quelques dérivés sodés.
Acide tétrolique.*

Pour passer de la série en C^3 à la série en C^4 , j'ai essayé l'action de l'anhydride carbonique sur deux composés sodés obtenus l'un en partant de l'éther



l'autre en partant de l'éther méthylpropargylique.

Pour le premier de ces corps, j'ai été guidé par les recherches de M. Pinner sur le chlorure d'allylène $CHCl = CCl - CH^3$. Ce corps fixe deux atomes de sodium. La combinaison, difficile à purifier et par suite à analyser, régénère l'allylène en présence de l'eau. En présence de la benzine, elle fixe lentement l'acide carbonique en se décolorant. Traitée ensuite par l'acide sulfurique, elle fournit de l'acide tétrolique $CH^3 - C \equiv C - CO^2H$.

L'éther bromé $CHBr = CBr - CH^2OCH^3$ a une constitution tout à fait analogue au chlorure d'allylène et, comme lui, il réagit sur le sodium. La réaction n'a pas lieu à 0° ; elle marche bien à 30° sans s'emballer, comme cela arrive avec le dérivé de l'allylène. En présence du benzène, on voit le sodium brunir, tomber au fond et se réduire en poudre. Chaque addition de sodium produit une élévation de température jusqu'à concurrence de deux atomes de sodium par molécule d'éther. Il ne se fait aucun dégagement gazeux au-dessous de 60° . On perçoit l'odeur de l'éther propargylique au-dessus de cette température. Le produit obtenu est décomposable par l'eau, mais sans violence. Si on le soumet à l'action d'un courant d'anhydride carbonique sec pendant huit jours, on ne voit aucun changement de couleur. La benzine étant chassée au bain-marie, le résidu est repris par l'eau additionnée de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser le

sodium employé. On extrait à l'éther. Par évaporation il reste un liquide brun. Soumis à la distillation, il fournit un liquide jaunâtre et quelques cristaux. Ces derniers, purifiés par essorage et sublimation dans le vide, se sont trouvés être de l'acide tétrorique. En effet, ils fondent à 76° et leur analyse a donné

Matière employée.....	^{gr} 0,3451
Acide carbonique.....	0,7199
Eau.....	0,1614

Soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^4H^4O^2$.
C.....	56,89	57,14
H.....	5,21	4,75
O.....	37,90	38,07

Quant au liquide, il ne bout pas à point fixe et je n'ai pas réussi à le purifier.

La réaction utilisée ici n'étant pas facile à suivre de près, j'ai cru devoir la répéter sur l'éther méthylpropargylique. Dans ce cas, on devait supposer par analogie que le sodium remplacerait l'hydrogène acétylénique, puisque le composé $CNa \equiv C - CH^2OCH^3$ fixant un groupe CO^2 donnerait le sel $CO^2Na - C \equiv C - CH^2OCH^3$.

J'ai opéré sur l'éther en solution benzénique. L'addition de sodium produit un grand échauffement. Le sodium tombe au fond, puis se délite. L'absorption d'acide carbonique est plus rapide que dans le cas précédent. Au bout d'une semaine, on opère comme ci-dessus. L'épuisement à l'éther fournit un liquide brun. En le refroidissant avec du chlorure de méthyle, on voit apparaître quelques cristaux, qu'on isole par essorage à la trompe, à la température de -23° .

Le liquide filtré est soumis à la concentration dans le vide, sous pression réduite au bain-marie. Il distille un

peu d'eau et il se sublime des cristaux. Le résidu, abandonné pendant quelques semaines à lui-même, fournit encore des cristaux.

Toutes les portions solides ainsi obtenues sont identiques. On les purifie d'abord par essorage sur une plaque poreuse, puis par cristallisation dans le sulfure de carbone. Elles fondent à 76° et leur analyse a montré que c'était de l'acide tétrolique.

Les parties restées liquides m'ont fourni à la distillation des sirops donnant toujours de l'acide tétrolique dans les rectifications ultérieures. L'acide tétrolique résulte peut-être d'une décomposition de l'acide méthoxytétrolique, mais puisqu'on le trouve avant d'avoir chauffé autrement que ce qu'il faut pour chasser l'oxyde d'éthyle qui a servi à l'épuisement, il est probable qu'il faut lui assigner une autre origine.

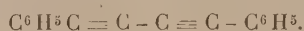
Or, en effet, ayant dissous du sodium dans l'éther méthylpropargylique en présence du benzène, j'ai vu qu'à 0° il ne se fait qu'un dégagement de gaz insignifiant. Si, au contraire, on chauffe à 50° au bain-marie, il y a un dégagement très régulier. Le gaz formé précipite le sous-chlorure de cuivre ammoniacal en jaune. J'ai d'abord cru que c'était de l'hydrogène ayant entraîné des vapeurs d'éther propargylique, malgré la présence d'un bon réfrigérant ascendant. Or, dès que l'air est chassé de l'appareil, le gaz qui se dégage est totalement absorbé par le brome. Si, après la décoloration de ce liquide, on distille le produit obtenu, on voit qu'il bout à 132° ; son poids moléculaire, déduit d'une mesure cryoscopique, est voisin de 203. C'est donc du bromure d'allylène, car ce corps bout à 132° et a pour poids moléculaire 200. Il faut en conclure que, au moins partiellement, le sodium a sur l'éther méthylpropargylique une action destructive fournissant de l'allylène. Ce gaz réagissant sur le sodium donne le composé qui, par absorption d'acide carbonique, fournit l'acide tétrolique.

Afin d'éviter cette destruction de l'éther, je l'ai mis en présence non de sodium, mais d'alcool absolu sodé. J'ai obtenu un liquide paraissant analogue à ceux décrits ci-dessus, mais en trop petite quantité pour pouvoir l'étudier.

CHAPITRE III.

COMPOSÉS BIACÉTYLÉNIQUES EN C^6 .

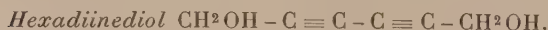
Le passage des corps acétyléniques vrais en C^n aux corps biacétyléniques en C^{2n} peut se faire par oxydation ménagée de leurs combinaisons cuivreuses. M. Glaser, utilisant l'oxygène de l'air, a pu passer ainsi du phénylacétylène $C^6H^5C \equiv CH$ au diphénylbicétylène



M. Baeyer a indiqué l'emploi d'un oxydant très avantageux dans les cas analogues : le ferricyanure de potassium. En l'utilisant, il passe de l'acide propiolique $CH \equiv C - CO^2H$ à l'acide diacétylène-dicarbonique. De même M. Griner, en partant de l'allylène, a obtenu le diméthyl-biacétylène $CH^3C \equiv C - C \equiv C - CH^3$, ainsi qu'un éther

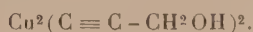


On connaissait donc, dans la série des corps biacétyléniques en C^6 , le carbure et l'acide bibasique; je me suis proposé d'obtenir le glycol et ses éthers.



Dans ce but, j'ai préparé de l'alcool propargylique par le procédé de M. L. Henry. On sait qu'on obtient ainsi un liquide. J'ai trouvé qu'il est assez facile à solidifier. L'alcool que j'ai préparé fondait à -17° . On l'étend d'eau, puis on ajoute en agitant une solution saturée de sous-chlorure

de cuivre dans l'ammoniaque. Il y a un léger échauffement, mais la précipitation n'est complète qu'au bout d'une douzaine d'heures. Ce temps écoulé on essore à la trompe sur une plaque percée de trous. On s'assure que le liquide filtré ne précipite plus par addition de sous-chlorure de cuivre ammoniacal frais. On lave à l'eau distillée. L'opération est assez longue, car le précipité est en quelque sorte gélatineux. Quand il est bien lavé, il est d'une belle couleur jaune exempte de vert. On le pèse, on le délaye dans l'eau et l'on ajoute une solution saturée à froid de ferricyanure de potassium. On en met une quantité telle qu'il la faudrait théoriquement si le précipité était sec et répondait à la formule



Il s'ensuit qu'on en met un peu trop, mais cela ne m'a pas paru avoir d'influence nuisible. Ici encore il y a un léger échauffement, on refroidit et l'on abandonne quelques heures. On épuise ensuite à l'éther. On prend un volume de ce corps égal à trois ou quatre fois celui du liquide à épuiser. On agite et on laisse poser. Il faut quelques heures encore, car il se fait une émulsion assez persistante. Quand il s'est fait deux couches bien nettes, on décante puis on chasse l'éther au bain-marie. Toutes ces opérations doivent être faites avec le moins de lumière possible et à basse température. Quand il ne reste plus que peu d'éther, on verse le tout dans un grand verre de montre et l'on abandonne à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors des cristaux mamelonnés et faiblement rougeâtres. En répétant l'épuisement à l'éther, on obtient une nouvelle quantité du produit. On le purifie en le dissolvant dans le benzène bouillant qui l'abandonne par refroidissement. On l'a en aiguilles incolores si, après l'avoir dissous dans l'éther, on laisse évaporer ce liquide jusqu'à ce qu'il commence à se

déposer des cristaux et si l'on ajoute alors doucement de la ligroïne.

Quand ce corps vient d'être préparé, si l'on s'est mis à l'abri de la lumière et de la chaleur, il est incolore. Il fond à 111° - 112° ; il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone. Le benzène, le chloroforme ne le dissolvent bien qu'à l'ébullition. La ligroïne ne le dissout pas.

Au bout de peu de temps, il se colore en jaune, puis en rouge. Si l'on essaye alors de le dissoudre, on voit qu'il reste quelques flocons rouges insolubles. Chauffé, il se décompose assez vivement, mais sans explosion, en laissant un volumineux résidu de charbon.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière.....	1 ^{sr} , 267
Abaissement.....	1°, 1
Poids moléculaire calculé.....	115
» » théorique.....	110

Analyse.

Matière.....	0,1986
CO ₂	0,4736
H ₂ O.....	0,0999

Soit, en centièmes :

		Théorie pour C ⁶ H ⁸ O ₂ .
C.....	65,04	65,45
H.....	5,59	5,45
O.....	29,37	29,10

Ce glycol fixe vivement le brome; une molécule décolore à peu près quatre atomes de cet halogène, si l'on opère à -15° en solution chloroformique.

Afin de bien établir l'existence de deux fonctions alcool dans ce composé, j'en ai préparé la diacétine en le chauffant.

fant à 137° au réfrigérant ascendant avec un grand excès d'anhydride acétique et un peu de chlorure de zinc. L'opération dure deux heures. On se débarrasse de l'acide acétique et de l'excès d'anhydride par évaporation à 100° dans le vide sous une pression de 20^{mm}. Le résidu est agité avec de l'éther. L'évaporation de ce dissolvant fournit une masse pâteuse qu'on reprend par de la benzine, ce qui élimine une huile insoluble dans ce carbure; on obtient ainsi des cristaux fondant à 35° et qui constituent la diacétine cherchée.

Analyse.

Matière.....	0,1670
CO ²	0,3763
H ² O.....	0,0780

Soit, en centièmes :

		Théorie.
C.....	61,45	61,85
H.....	5,18	5,15

En le chauffant à 100° en tube scellé avec un excès d'une solution titrée de baryte alcoolique, on a pu doser l'acide acétique (la solution brunit fortement) :

Matière.....	0,9986
Acide acétique.....	0,6282

Soit, en centièmes :

		Théorie.
C ² H ⁴ O ²	62,90	61,85

Éther diméthylque CH²O CH³C ≡ C-C ≡ C-CH²O CH³.

La préparation est identique à celle décrite pour le glycol, sauf qu'il faut partir de l'éther méthylpropargylique. Le résidu de l'extraction à l'éther ne cristallise pas de lui-même à la température ordinaire, mais, refroidi

par un mélange de glace et de sel, il se prend en masse.

On peut le purifier par cristallisation, par distillation dans un courant de vapeur d'eau ou par distillation sous pression réduite. Il passe à $104^{\circ},5-105^{\circ},5$ sous 12^{mm} à 13^{mm} ; mais l'emploi de la chaleur a pour inconvénient de polymériser une partie du produit en fournissant un liquide rougeâtre ne distillant pas au-dessous de 130° sous la pression de 12^{mm} .

L'éther diméthylque est un liquide incolore, fondant à -9° , ayant pour densité à 0° 0,9969 et pour indice de réfraction (raie D) 1,494. Il se colore avec le temps en rouge brun et il acquiert alors l'odeur et la saveur des oléorésines. Cependant, après six mois, il est toujours cristallisable dans un mélange de glace et de sel.

Chauffé à la pression ordinaire, il se colore fortement, puis fuse en devenant parfois incandescent. Il laisse alors un volumineux résidu de charbon.

Cryoscopie :

Acide acétique.....	39 ^{gr}
Matière dissoute.....	1 ^{gr} ,36
Abaissement.....	0 ^o ,97
Poids moléculaire calculé.....	140
» » théorique.....	138

Analyse.

Matière.....	0,1782
CO ²	0,4529
H ² O.....	0,1182

Soit, en centièmes :

		Théorie pour C ⁸ H ¹⁰ O ² .
C.....	69,31	69,56
H.....	7,37	7,24

Refroidi à -15° en solution chloroformique, il déco-

lore quatre atomes de brome; mais, par évaporation de ce dissolvant, on ne trouve qu'un liquide visqueux non distillable, soit dans le vide, soit dans la vapeur d'eau, possédant une odeur de fruit; je n'ai pas réussi à le purifier.

Recherches sur le dibromohexadiène.

En vue d'arriver à l'éther dibromhydrique du glycol précédent, on ne saurait songer à employer le bromure de phosphore, d'abord à cause du manque de stabilité du glycol et, en outre, parce qu'on aurait surtout des produits d'addition, comme cela a lieu pour l'alcool propargylique.

J'ai essayé alors de doubler le bromure de propargyle en oxydant son dérivé cuivreux.

Pour faire le bromure de propargyle on traite le propinol par le tribromure de phosphore.

Il faut, en premier lieu, dessécher aussi complètement que possible l'alcool propargylique. Le carbonate de potassium est loin de suffire; la baryte, se combinant à l'alcool, ne peut être utilisée; aussi, emploie-t-on la chaux: c'est le procédé indiqué par M. Henry. Malheureusement, la chaux retient beaucoup de propinol, qu'on peut récupérer en partie en ajoutant de l'eau et redistillant. Les essais que j'ai faits pour obliger la totalité de l'alcool à distiller, en chauffant au bain d'huile, m'ont conduit à de violentes explosions, quand j'atteignais la température de 180°.

Sur l'alcool sec, on fait tomber le bromure phosphoreux, la température étant maintenue inférieure à 0°; on ajoute de temps à autre du carbonate de potassium en vue d'essayer d'absorber l'acide bromhydrique en excès. Malgré ces précautions les rendements ont toujours été très faibles; j'ai obtenu surtout de l'épidibromhydrine α , produit d'addition d'une molécule d'acide bromhydrique au bromure de propargyle. Au-dessus de ce corps, il distille des produits faisant facilement explosion.

Pour obtenir le dérivé cuivreux du bromure de propargyle je n'ai pas employé le sous-chlorure de cuivre ammoniacal, de peur que le groupement CH^2Br ne réagisse sur l'ammoniaque en donnant une amine; j'ai eu recours à l'agitation du bromure avec de l'oxyde cuivreux fraîchement précipité. Le reste de l'opération est conduit comme pour le glycol; j'ai obtenu ainsi un liquide plus lourd que l'eau, ne tardant pas à cristalliser; mais il était en trop faible quantité pour me permettre de bien le caractériser. Il a une odeur forte, et ses propriétés sont bien celles auxquelles on pouvait s'attendre. Les cristaux à peine jaunâtres fondent vers 100° ; chauffés plus haut ils déflagrent; ils deviennent très rapidement rougeâtres à la lumière en même temps que partiellement insolubles dans l'éther.

RÉSUMÉ.

Dans le courant de ce travail, j'ai étudié un certain nombre d'alcools bromés (ainsi que leurs éthers méthyliques et bromhydriques) se rattachant à l'alcool propargylique parce qu'ils en sont des dérivés d'addition ou de substitution. Quelques-uns d'entre eux représentent du propinol additionné d'acide bromhydrique. La plupart de ces corps étaient nouveaux, les autres étaient en général peu connus parce qu'on les avait obtenus à partir du propinol. C'est ainsi que j'ai eu pour la première fois :

1° L'alcool bromoallylique $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$, ses éthers méthylique, acétique et bromhydrique;

2° Un acide bromopropénoïque $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{COOH}$ probablement stéréoisomérique avec l'acide β -bromacrylique de M. Wallach;

3° L'alcool $\text{CHBr}^2 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{OH}$ et quelques-uns de ses éthers;

4° L'alcool $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CBr}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ isomérique avec le précédent; son éther bromhydrique était connu; j'ai

montré qu'on ne l'avait pas eu à l'état de pureté et que les deux tétrabromopropanes obtenus par M. Reboul, d'une part, et MM. Gustavson et Demjanoff, de l'autre, étaient identiques ;

5° L'alcool dibromallylique $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{OH}$;

6° L'alcool tétrabromopropylique

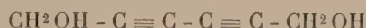


7° Quelques éthers de l'alcool bromopropargylique.

8° L'alcool iodopropargylique.

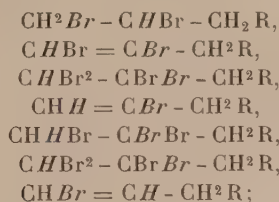
9° Le nitrile $\text{CHBr} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{CAz}$ et l'acide correspondant ;

10° Le glycol biacétylénique



et ses éthers diméthylrique et acétique.

En outre, ayant eu à faire souvent réagir la potasse sur des composés polybromés, j'ai pu voir que les divers atomes de brome figurant dans une même molécule ne présentent pas la même résistance à ce réactif. Voici d'ailleurs comment se fait le départ d'acide bromhydrique, les atomes enlevés étant ceux marqués *en italiques* :



R désignant ici Br, OCH^3 , OH.

On remarquera qu'aucune de ces réactions ne conduit à des dérivés de l'allène ou à des chaînes fermées.

La potasse alcoolique agit comme la potasse sèche, mais

en outre elle transforme le groupe CH^2R en groupe



si R représente du brome.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 novembre 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 novembre 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Tonométrie.

Application à quelques-uns des corps nouveaux préparés
par l'auteur.

Vu et approuvé :

Paris, le 17 novembre 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 17 novembre 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE CAUTHIER-VILLARS ET FILS,
24061 Quai des Grands-Augustins, 55.
